

УДК 541.16

Получение пространственно упорядоченных пироуглеродных структур водородным восстановлением тетрахлорида углерода

М. В. Воробьева, А. В. Елютин, В. В. Иванов

МАРИЯ ВЯЧЕСЛАВОВНА ВОРОБЬЕВА — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории получения металлов высокой чистоты Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ), руководитель совместного Научно-учебного центра ГОУ ВПО МИСиС и ФГУП ГИРЕДМЕТ «Наноразмерные и высокочистые материалы на основе редких, драгоценных металлов и сплавов и углерода». Область научных интересов: химия углерода, новые углеродные материалы, химия и физика высоких давлений.

АЛЕКСАНДР ВЯЧЕСЛАВОВИЧ ЕЛЮТИН — академик РАН, доктор технических наук, профессор, директор ГИРЕДМЕТ. Область научных интересов: химия, металлургия, материаловедение редкометаллических, полупроводниковых и сверхтвердых материалов, химия углеродсодержащих веществ.

ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ ИВАНОВ — старший научный сотрудник лаборатории получения металлов высокой чистоты ГИРЕДМЕТ. Область научных интересов: химическая технология и металлургия тугоплавких, редких и редкоземельных металлов и их соединений высокой чистоты, новые углеродсодержащие материалы.

119017 Москва, Б. Толмачевский пер., 5, ГНЦ РФ ФГУП «ГИРЕДМЕТ», тел. (495) 239-93-18,
E-mail nto@girmet.ru

В настоящее время особую актуальность приобретают разработка и производство новых конструктивных и функциональных углеродных материалов, в частности высокотемпературных, беспористых микро- и нанокристаллических материалов на основе пространственно упорядоченных углеродных структур высокой чистоты. Такие углеродные материалы обладают повышенной стойкостью в агрессивных средах и могут быть использованы для защиты рабочей поверхности изделий из различных материалов, а также в качестве контейнерных элементов для транспортировки, хранения и изоляции некоторых ценных веществ. Новые возможности получения подобных структур открывают методы химического осаждения из газовой фазы пироуглерода на различные носители (CVD-методы), в частности процессы водородного восстановления летучих хлоридов.

Коллективом сотрудников «Гиредмет» разработан эффективный CVD-метод получения пространственно упорядоченных пироуглеродных структур водородным восстановлением тетрахлорида углерода в режиме рециркуляции основных реагентов. Процесс при сохранении относительно низких температур подложки (1250–1300 °С) характеризуется повышенной (до 0,2 мм/ч) скоростью осаждения и высокой чистотой получаемого покрытия с содержанием лимитируемых примесей менее 1 ppm [1].

Традиционные процессы получения пироуглеродного углерода путем термического разложения углеродсодержащих веществ на нагретой поверхности хорошо освоены, однако все они имеют ряд существенных недостатков: низкие скорости роста, высокие температуры процесса, неудовлетворительная структура и плотность осадков, высокая себестоимость изделий с покрытиями из пироуглерода.

Предлагаемый метод ведения CVD-процесса в режиме рециркуляции реагентов дает возможность построения технологической схемы, обеспечивающей высокую степень использования исходного сырья,

увеличение скорости осаждения при снижении температуры процесса и получение покрытий высокой чистоты с улучшенной структурой и плотностью осадков.

CVD-методы давно нашли свое применение в технологии получения структур самой различной морфологии, которая определяется степенью приближения процесса осаждения к равновесным условиям. Так при протекании на нагретой поверхности гетерогенных реакций восстановления и термического разложения газообразных соединений в условиях, приближенных к равновесным, возможно получение монокристаллических эпитаксиальных слоев и объемных монокристаллов. При реализации процесса осаждения в неравновесных условиях — получение микро- и наноструктур.

Поиск режимов осаждения для неравновесных условий и разработка CVD-технологии для этих условий и являлись задачами настоящей работы. Прежде всего предложено отойти от существовавшего до недавнего времени распространенного подхода к организации процессов водородного восстановления летучих хлоридов — принципа наиболее полного использования исходного вещества (хлорида) путем увеличения степени превращения за проход за счет больших разбавлений водородом и малых скоростей подачи парогазовой смеси (ПГС). При этом низкие скорости осаждения ухудшают структуру осадков (дендритный рост в результате диффузионного режима осаждения) и приводят к получению покрытий с неудовлетворительной плотностью.

Решение задач получения осадков с тонкозернистой (микро- и нанокристаллической) структурой и хорошей поверхностью становится возможным при переводе процесса в кинетическую область, когда количество вещества, подводимое к поверхности осаждения, превышает необходимое для использования на активных центрах подложки. В этом случае открывается возможность не только изменения структуры осадков, но и резкого (на несколько порядков) увели-

чения скорости осаждения. При осуществлении таких процессов предлагается отойти от принципа максимального извлечения исходного вещества в однократном процессе водородного восстановления, так как требуется подача в зону реакции ПГС с большой плотностью исходных хлоридов. Проведенные термодинамические расчеты показали, что это может быть достигнуто в условиях обязательного многократного избытка водорода в ПГС. Полнота использования исходного вещества в этом случае достигается за счет организации процесса осаждения с рециклом непрореагировавшего вещества в реактор восстановления после разделения отходящей ПГС. Высокая чистота получаемых таким образом покрытий обеспечивается за счет использования ректификации в системе рециркуляции.

Для определения условий проведения процесса необходимых для достижения заданной скорости осаждения и получения требуемой структуры покрытия проведен физико-химический анализ системы С—Сl—Н, включающий термо- и газодинамические расчеты [2]. Термодинамические расчеты проводили для диапазона температур 1000—1700 К и мольных соотношений $CCl_4 : H_2 = 1 : (4-90)$ при нормальном давлении. В ходе расчетов определяли состав газовой фазы и термодинамический выход углерода в конденсированную фазу, а также границы термодинамической вероятности существования области твердого углерода. Установлено, что конденсированный углерод является термодинамически стабильной фазой при температурах выше 1600 К, а в области более низких температур стабильны только промежуточные углеводородные соединения. Основными компонентами газовой фазы являются водород, метан, хлористый водород, а также углеводороды — этилен, этан, ацетилен.

Реакция восстановления тетраоксида углерода, вероятно, протекает ступенчато с последовательным замещением атомов хлора водородом, о чем свидетельствует наличие в составе равновесной смеси CH_3Cl во всем диапазоне температур и образование молекул и радикалов типа $C_nH_mCl_l$ в высокотемпературной области.

Зависимость величины термодинамического выхода углерода в конденсированную фазу для всех вариантов мольных соотношений имеет вид *s*-образных кривых с выходом на насыщение в интервале температур 1400—1500 К. При этом для смесей с соотношением компонентов менее 1:50 это насыщение выражено более резко.

На основании термодинамических расчетов определены граничные значения параметров процесса осаждения пироуглеродных структур: температура 1523—1573 К и мольное соотношение $CCl_4 : H_2 = 1 : (4-50)$.

Проведен расчет режима тепло- и массообмена в вертикальном проточном реакторе. Полученное при расчетах значение Gr/Re^2 равно 1,25, свидетельствует о том, что процесс идет в режиме смешанной конвекции с преобладанием вынужденной конвекции. Проведено моделирование радиального распределения температуры в реакторе в пограничном слое вблизи нагретой подложки для ламинарного и турбулентного пограничного слоя. Несмотря на низкое значение

критерия Рейнольдса ($Re = 109$), экспериментальный профиль температуры близок к турбулентному [3].

На основании проведенных расчетов создана оригинальная установка химического осаждения пироуглеродных структур из газовой фазы состава H_2-CCl_4 , предусматривающая два типа реакторов, в которых реализованы теоретические предпосылки создания градиента температуры вблизи подложки и условий, препятствующих протеканию реакции в объеме. Основное отличие реактора II типа от реактора I типа — возможность нагрева подложек как прямым пропуском тока, так и токами высокой частоты.

Проведено исследование влияния природы и концентрации исходных реагентов, температуры подложки и давления в системе, свойств поверхности осаждения, геометрии реактора, степени предварительного нагрева ПГС и характера гомогенных реакций на процесс осаждения пироуглеродных структур. Авторами найдены конструкционные и технологические решения, обеспечивающие получение равноосновной микрористаллической структуры покрытия, равномерность осаждения по осевой и радиальной координатам подложки.

Определены кинетические зависимости скорости осаждения пироуглеродных структур от температуры в диапазоне 1400—1700 К при нормальном давлении и скорости подачи ПГС 240 м³/ч для различных соотношений компонентов ПГС. Линейный характер зависимости логарифма скорости осаждения от обратной температуры при относительно низких ее значениях (ниже 1600 К) позволил отнести этот интервал к кинетической области, где скорость процесса определяется скоростью химической реакции. Величина кажущейся энергии активации (220 кДж/моль) характерна для кинетического режима гетерогенных реакций в процессах химического газофазного осаждения [4]. В высокотемпературной области (1600—1700 К) наблюдается обратный характер зависимости: падение скорости роста с увеличением температуры, что не является характерным для области массопереноса, где скорость процесса лимитируется скоростью диффузии компонентов в газовой фазе, а связано вероятно с гомогенной реакцией образования углерода.

Характер зависимостей скорости осаждения пироуглеродных структур от скорости подачи ПГС при постоянных температуре и мольном соотношении компонентов подтверждает тот факт, что процесс идет в кинетическом режиме: расход ПГС практически не влияет на скорость роста структур. Кроме того, наблюдается корреляция скорости роста пироуглеродных структур и соотношения компонентов ПГС. Скорость роста коррелирует с количеством CCl_4 в газовой фазе при сохранении заданного мольного соотношения $CCl_4 : H_2$. Эта корреляция имеет место при сравнительно большом разбросе в скоростях подачи CCl_4 (например 10—100 мл/ч). При выращивании слоев пространственно упорядоченных пироуглеродных структур оптимальное соотношение подбирается исходя из геометрического фактора конкретной установки и требований к морфологии поверхности получаемого покрытия.

На основании исследования кинетики реакции восстановления тетраоксида углерода водородом определены оптимальные параметры процесса. В этих

Таблица 1

Оптимальные параметры процесса осаждения	
Температура, К	1523—1573
Давление, Па	105
Состав ПГС	$CCl_4 : N_2 = 1 : 9$
Расход ПГС, м ³ /час	400—500
Скорость роста покрытия, мкм/ч	до 200
Материал подложки	Графит, кварц, сапфир, кремний, металлы
Типы подложек	Стержень, нить, жгут, ткань, таблетка, проволока, лента, графитовые волокна
Прямой выход целевого продукта, %	12—15
Сквозное извлечение, %	83—87

условиях получены образцы покрытия пространственно упорядоченных пироуглеродных структур на графитовых подложках со скоростью роста до 0,2 мм/час, что более чем на полтора порядка превышает скорость роста в получившей широком распространении технологии пиролиза метана в вакууме. Оптимальные параметры процесса и характеристики графитовых изделий с покрытиями из пироуглерода даны в таблицах 1 и 2.

Дополнительным параметром, определяющим механизм и кинетику процесса, наряду с температурой и давлением является «третий параметр» — отношение свободного объема реакционного пространства к площади поверхности осаждения ($V_p/S_{\text{осажд}}$). Моделирование элементарных реакций при химическом осаждении пироуглеродных структур и экспериментальная проверка результатов моделирования показали, что при больших значениях этого параметра скорость осаждения пироуглеродных структур остается постоянной и относительно низкой. С уменьшением указанного отношения наблюдается увеличение скорости осаждения в 4—5 раз, связанное с уменьшением коли-

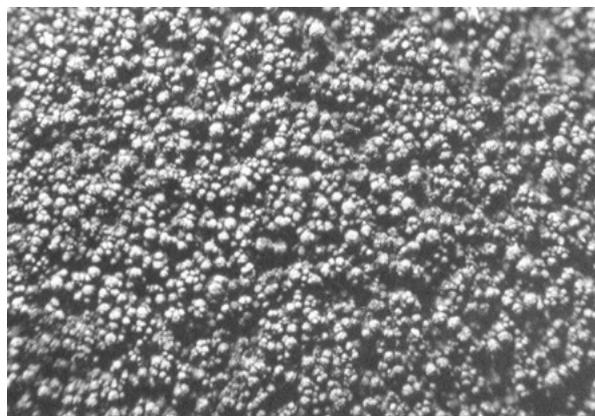


Рис. 1 Микрофотография поверхности образцов × 10

Таблица 2

Характеристика графитовых изделий с пироуглеродным покрытием	
Показатель	Значение
Кристаллическая структура:	
тип решетки	гексагональный
пространственная группа	$P 6_3/mmc$
c , Å	3,3811
средний диаметр о.к.р., Å	50—70
Диаметр изделий, мм	20
Высота изделий, мм	600
Вес изделий, кг	4
Пористость, %	менее 1
Плотность, г/см ³	2,19
Содержание примесей, ppm	0,1 — 1
Твердость по шкале Мооса	более 7
Микротвердость, МН/м ²	880—1500

чества активных участков на поверхности подложки и ростом вероятности протекания гомогенных реакций в газовой фазе, с образованием частиц с возрастающей способностью к хемосорбции по мере увеличения соотношения $C : H : Cl$.

Микрофотографии поверхности образцов представлены на рис. 1 и 2. Пироуглеродные структуры, полученные водородным восстановлением тетралорида углерода, по совокупности характеристик следует отнести к классу «грубый ламинарный пиролитический углерод». Для микроструктуры пироуглерода характерно наличие сросшихся зерен в форме конусов с вершинами, обращенными от подложки, что является косвенным подтверждением расположения атомов углерода в плоскостях с наибольшей ретикулярной плотностью, параллельных поверхности осаждения и сформированных в гексагональную сетку.

Методом рентгенофазового анализа исследован состав полученных покрытий. На дифрактограмме

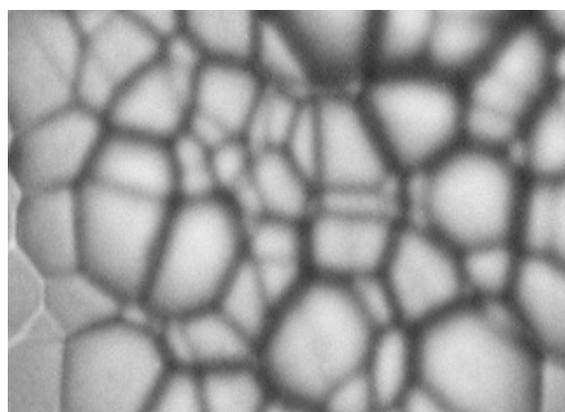


Рис. 2 Микрофотография поверхности образцов × 4000

присутствуют только четкие максимумы интенсивности отражений от кристаллографических плоскостей гексагонального графита, отражений от других фаз не обнаружено.

Полученные осадки имеют слоистую структуру из параллельно уложенных блоков, образованных из графитовых гексагональных сеток, которые произвольно ориентированы по отношению к общей нормали. Наблюдаемая преимущественная ориентация кристаллографических плоскостей в направлении (111) обеспечивает формирование плотноупакованной структуры и, следовательно, высокие газоизолирующие свойства покрытия. Результаты изучения спектров комбинационного рассеяния 1-го порядка, чувствительных к степени совершенства графитовой структуры подтвердили данные рентгеноструктурного анализа. Установлен эффект трехмерного упорядочения структуры пироуглерода низкотемпературного синтеза, связанный с транспортом углерода за счет перемещения газовых составляющих низших соединений углерода и хлора.

Поскольку углерод образует большое количество низших хлорпроизводных компонентов, то относительно механизма образования пироуглеродных структур нет единого мнения. На основании результатов термодинамических расчетов состава газовой фазы, а также экспериментальных данных по составу конденсата ПГС, установлено, что процесс химического осаждения пироуглеродных структур в изученной системе является результатом сложных конкурирующих между собой гомогенных реакций в газовой фазе и гетерогенных реакций на поверхности осаждения. Можно предположить в качестве вероятных механизмов образования твердого углерода в системе H_2-CCl_4 следующие два. По первому механизму происходит ступенчатое расщепление тетрахлорида углерода с образованием промежуточных углеводородных соединений и затем их последовательное дегидрирование и прямое разложение.

По второму механизму идет последовательный отрыв атомов хлора от молекулы CCl_4 с образованием радикалов типа C_nH_mCl' и перенос углерода к подложке за счет перемещения газовых составляющих низших соединений углерода и хлора с замещением части атомов хлора водородом.

Подтверждением второго механизма является выявленное совершенство кристаллической структуры при изучении интегральных структурных характеристик и локальных пироуглеродных структур. Разработанные режимы осаждения создают условия для реализации предложенного авторами механизма переноса углерода по поверхности за счет реакций образования низших хлоридов, что обеспечивает получение совершенной решетки графита при относительно низких температурах процесса.

Разработаны научные принципы и запатентована технология процессов осаждения пироуглеродных структур, а также других углеродсодержащих материалов (карбиды Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, B, слоистых композиционных структур, таких как нитриды, силициды, карбонитриды и др). Для различных исходных материалов процесс может быть осуществлен с рециркуляцией в едином технологическом цикле на однотипном оборудовании. Предложенный способ позволяет получать покрытия высокого качества из пространственно упорядоченных пироуглеродных структур и других углеродсодержащих материалов на поверхности изделий различной конфигурации из углеродных материалов, в т.ч. волокнистых, и материалов неграфитовой природы (кварц, сапфир, кремний, некоторые металлы).

Работа проведена в рамках гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых и ведущих научных школ РФ № НШ—1700.2003.3, Программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН на 2003 г. «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» и Проекта МНТЦ № 1580.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елютин А.В., Воробьева М.В. Докл. АН, 1999, т. 369, № 1, с. 61—63.
2. Elutin A.V., Vorobeva M.V. Inorg. Mater., 2002, v. 38, № 5, p. 468—470.
3. Кривандин В.А., Арутюнов В.А., Мاستрюков Б.С. и др. Металлургическая теплотехника. Т. 1. Теоретические основы. М.: Металлургия, 1986, 459 с.
4. Емяшев А.В. Газофазная металлургия тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1987, 208 с.